

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

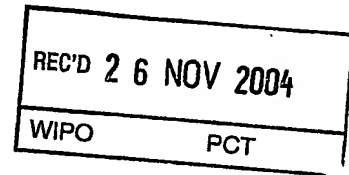
02.11.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2004年 3月10日

出願番号
Application Number: 特願2004-067147
[ST. 10/C]: [JP 2004-067147]



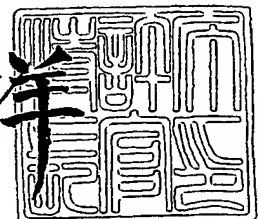
出願人
Applicant(s): 住友化学工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2004-3087053

【書類名】 特許願
【整理番号】 P156775
【提出日】 平成16年 3月10日
【あて先】 特許庁長官 殿
【国際特許分類】 C07C 11/107
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 岩倉 和憲
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 柳川 正生
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市此花区春日出中 3 丁目 1 番 9 8 号 住友化学工業株式会社内
 【氏名】 小田 精二
【特許出願人】
 【識別番号】 000002093
 【氏名又は名称】 住友化学工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100093285
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 久保山 隆
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100113000
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中山 亨
 【電話番号】 06-6220-3405
【選任した代理人】
 【識別番号】 100119471
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 榎本 雅之
 【電話番号】 06-6220-3405
【先の出願に基づく優先権主張】
 【出願番号】 特願2003-375297
 【出願日】 平成15年11月 5日
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 010238
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0212949

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とを含む触媒系を用いてエチレンの三量化反応を実施するに際し、反応系内の分子状酸素がタンタル原子の 1 モル倍以下である条件下実施することを特徴とする 1-ヘキセンの製造方法。

【請求項 2】

反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の 0.5 モル倍以下である請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 3】

実質的に無酸素の条件下に実施する請求項 1 記載の製造方法。

【請求項 4】

タンタル化合物がハロゲン化タンタルである請求項 1～3 のうちの一の請求項に記載の製造方法。

【請求項 5】

タンタル化合物が五塩化タンタルまたは五臭化タンタルである請求項 1～3 のうちの一の請求項に記載の製造方法。

【請求項 6】

アルキル化剤がヒドロカルビル金属、ヒドロカルビル金属ハロゲン化物またはアルキルアルミノキサンである請求項 1～5 のうちの一の請求項に記載の製造方法。

【請求項 7】

アルキル化剤がテトラメチルスズ、テトラエチルスズ、ジメチル亜鉛、メチルリチウム、トリメチルアルミニウム、n-ブチルリチウム、アリルトリフェニルスズ、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、テトラフェニルスズ、メチルアルミノキサンまたはメチルマグネシウムブロミドである請求項 1～5 のうちの一の請求項に記載の製造方法。

【書類名】明細書

【発明の名称】1-ヘキセンの製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明はエチレンを三量化する1-ヘキセンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、タンタル化合物を用いてエチレンを三量化する方法であって、優れた選択性で安定的に1-ヘキセンを製造することができるという特徴を有する1-ヘキセンの製造方法に関するものである。

【背景技術】

【0002】

タンタル化合物を用いてエチレンを三量化する方法としては、特許文献1および非特許文献1に、タンタル化合物とアルキル化剤とからなる触媒系を用いる方法が開示されている。

【0003】

【特許文献1】US6,344,594

【非特許文献1】J. Am. Chem. Soc., 2001, 123, 7423

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

上記2件の開示情報では、反応に及ぼす分子状酸素の量が規定されておらず、脱酸素が不十分な触媒、エチレンガス、溶媒等を使用すると反応が全く進行しないという問題点があった。

【0005】

かかる状況において、本発明が解決しようとする課題は、タンタル化合物を用いてエチレンを三量化する方法であって、優れた選択性で安定的に1-ヘキセンを製造することができるという特徴を有する1-ヘキセンの製造方法を提供する点にある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意検討を行った結果、反応系内の分子状酸素量を制御することにより、上記の課題を解決し得ることを見出し、本発明に至った。

【0007】

すなわち、本発明は、タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とを含む触媒系を用いてエチレンの三量化反応を実施するに際し、反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の1モル倍以下である条件下実施することを特徴とする1-ヘキセンの製造方法に係るものである。

【発明の効果】

【0008】

本発明によれば、タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とからなる触媒を用いてエチレンの三量化反応を実施するに際し、反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の1モル倍以下である条件下実施することにより、優れた選択性で安定的に1-ヘキセンを製造することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明で使用されるタンタル化合物としては、ハロゲン化タンタルが好ましく、具体例として、五弗化タンタル、五塩化タンタル、五臭化タンタル、五沃化タンタル等が挙げられ、好ましくは五塩化タンタルまたは五臭化タンタルである。

【0010】

タンタル化合物と共に使用される金属を含有するアルキル化剤としては、ヒドロカルビル金属、ヒドロカルビル金属ハロゲン化物、アルキルアルミノキサン等が挙げられ、好ましくは、金属種としてスズ、亜鉛、アルミニウム、リチウム、マグネシウムを含む低級ア

ルキル金属化合物であり、好ましくは低級アルキルアリール金属化合物が挙げられ、更に好ましくは、テトラメチルスズ、テトラエチルスズ、ジメチル亜鉛、メチルリチウム、トリメチルアルミニウム、*n*-ブチルリチウム、アリルトリフェニルスズ、トリエチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、テトラフェニルスズ、メチルアルミノキサン、メチルマグネシウムブロミド等が例示される。

【0011】

上記アルキル化剤は単独で使用することもできるが、2種類以上を混合して使用することもできる。

【0012】

タンタル化合物とアルキル化剤は、最適な1-ヘキセン選択性および最高の触媒活性を得るために最適の割合で混合される。タンタル金属/アルキル化剤のモル比は0.1~10が好ましく、更に好ましくは0.25~2であり、更に好ましくは0.5~2である。該モル比が過少あったり、課題であったりすると、三量化反応の触媒活性が低下する場合がある。

【0013】

タンタル化合物とアルキル化剤の混合およびエチレン三量化反応は通常溶媒の存在下で実施される。溶媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロペンタン等の脂肪族炭化水素；ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、エチルベンゼン、モノクロロベンゼン、ジクロロベンゼン等の芳香族炭化水素；ジクロロメタン、クロロホルム、1,1-ジクロロエタン等のハロゲン化炭化水素；1-ブテン、1-ヘキセン、1-オクテン等のオレフィン類等が挙げられる。触媒活性および1-ヘキセンの選択率の観点から、好ましい溶媒としては芳香族炭化水素が挙げられ、更に好ましくはベンゼン、トルエン、キシレン、モノクロロベンゼンが挙げられる。これらの溶媒は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。

【0014】

タンタル化合物とアルキル化剤の混合およびエチレン三量化反応を実施する際の溶媒中のタンタル化合物の濃度は、特に制限されないが、通常溶媒1リットルあたり0.0001マイクロモル~100ミリモル、好ましくは0.001マイクロモル~10ミリモルの範囲である。タンタル化合物の濃度が低すぎると生産性が低下し、一方タンタル化合物の濃度が高すぎると操作性が悪化する場合がある。

【0015】

本発明のエチレン三量化反応に用いる触媒系は、タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とを含むものであり、タンタル化合物とアルキル化剤を混合させることにより調製できる。調製方法は特に限定されないが、例えばタンタル化合物とアルキル化剤とを無溶媒もしくは溶媒中で混合させる方法を挙げることができる。タンタル化合物とアルキル化剤の混合を前もって行い、その後エチレンと接触させて三量化反応を実施することができる。また、タンタル化合物とアルキル化剤の混合をエチレン存在下に行い、タンタル化合物とアルキル化剤の混合と同時に三量化反応を開始することも可能である。なお、これら原料の混合順序は特に制限されないが、触媒活性および1-ヘキセンの選択率の観点から、タンタル化合物にアルキル化剤を添加していく方が好ましい。

【0016】

本反応の三量化反応の温度は、通常0~100℃であり好ましくは25~70℃である。反応温度が低すぎると触媒活性が低下する場合があり、一方反応温度が高すぎると副反応が増加する場合がある。反応圧力は、通常絶対圧力0~300MPaであり、好ましくは0.1~30MPaである。反応圧力が低すぎると触媒活性が低下する場合があり、一方反応圧力が高すぎると副反応が増加する場合がある。

【0017】

本発明は反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の1モル倍以下、好ましくは0.5モル倍以下、より好ましくは0.1モル倍以下であり、更に好ましくは実質的に無酸素の条

件下で実施される。該分子状酸素量が本発明の範囲を超えると触媒が失活し、三量化反応が進行しなくなる。該分子状酸素量とは、触媒、エチレンガス、溶媒等に含まれる反応系の全分子状酸素量であり、通常、酸素濃度計等により測定される。

【0018】

エチレン三量化反応時に反応系中の分子状酸素量を本発明の範囲に制御する方法としては、三量化反応前に触媒、エチレンガス、溶媒等を脱酸素剤で処理する方法、三量化反応を脱酸素剤存在下で実施する方法または溶媒を蒸留する方法を例示することができる。使用される脱酸素剤は反応に悪影響を及ぼさないものであればよく、特に限定はされないが、例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、マグネシウム、カルシウム、鉄、ニッケル、パラジウム、白金、銅、亜鉛、アルミニウム等の周期表1、2、8、10、11、12、13族元素単体；セリア、ジルコニア等が挙げられる。これら脱酸素剤は単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用してもよい。また、凍結脱気などの操作によっても分子状酸素量を削減することができる。

【0019】

本反応は、回分式、半連続式、連続式のいずれでも実施しうる。反応終了後、反応液に、例えば水、アルコール、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液等の失活剤を添加して反応を停止させる。反応停止後、蒸留や抽出と言った公知の操作により目的とする1-ヘキセンを分離することができる。また、反応を停止させることなく、蒸留によって目的とする1-ヘキセンを分離することもできる。

【実施例】

【0020】

以下に、本発明を実施例を用いて更に詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0021】

実施例1～5

オートクレーブに窒素下で、脱水トルエン4.2 mLを仕込み、ガスタイトシリンジを用いて常圧で表1に示す量の酸素ガスを加え、温度を40℃に安定させた後、エチレンを0.6 MPaまで加圧し安定させた。ここに五塩化タンタル22.4 mgを脱水トルエン10 mLに溶解させた溶液0.8 mL（五塩化タンタルとして5 μ mol）、ジメチル亜鉛（アルドリッチ製、2 mol/Lトルエン溶液）を脱水トルエンで7倍に希釈した溶液17.5 μ L（5 μ mol）を仕込み、表1に示した時間反応させた。反応容器を室温まで冷却し、次いで常圧に戻した。反応液をガスクロマトグラフィーにより分析した。また、反応液に含まれる固体分を、ろ紙を用いてろ別し、これを風乾後、減圧下で乾燥してその重量を測定した。結果を表1に示す。

【0022】

【表1】

実施例	1	2	3	4	5
TaCl ₅ (μmol)	5	5	5	5	5
酸素ガス (mL)	0	0.011	0.056	0.112	0.560
(μmol)	0	0.5	2.5	5	25
反応時間 (時間)	1.1	2.3	2.9	3.0	3.0
生成物組成 (wt%)					
ブテン類	0.8	0	0	0.4	0
ヘキセン類	98.3 (99.1)	99.3 (100)	100 (100)	100 (100)	0
固体成分 (PE)	0	0	0	0	0
1-ヘキセン生成活性 (mol/mol-Ta/h)	287	76	45	28	0

生成物組成中ヘキセン類括弧内の数値は1-ヘキセンの純度
((1-ヘキセン/ヘキセン類各異性体の合計) × 100)

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 タンタル化合物と金属を含有するアルキル化剤とからなる触媒を用いてエチレンの三量化反応を実施する方法であって、優れた選択性で安定的に 1-ヘキセンを製造することができる方法を提供する。

【解決手段】 反応系内の分子状酸素量がタンタル原子の 1 モル倍以下、好ましくは 0.5 モル倍以下、より好ましくは 0.1 モル倍以下であり、更に好ましくは実質的に無酸素の条件下で実施される。該分子状酸素量が本発明の範囲を超えると触媒が失活し、三量化反応が進行しなくなる。該分子状酸素量とは、触媒、エチレンガス、溶媒等に含まれる反応系の全分子状酸素量であり、通常、酸素濃度計等により測定される。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-067147
受付番号	50400393884
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成16年 3月15日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000002093
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
【氏名又は名称】	住友化学工業株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100093285
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	久保山 隆

【選任した代理人】

【識別番号】	100113000
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜4-5-33 住友化学 知的財産センター株式会社内
【氏名又は名称】	中山 亨

【選任した代理人】

【識別番号】	100119471
【住所又は居所】	大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号 住友 化学知的財産センター株式会社
【氏名又は名称】	榎本 雅之

特願 2 0 0 4 - 0 6 7 1 4 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 2 0 9 3]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名

住友化学工業株式会社